

特開平7-253674

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/11 7/076	5 0 3			
H 01 L 21/027				
			H 01 L 21/30	5 7 4
(21) 出願番号	特願平6-69050			
(22) 出願日	平成6年(1994)3月14日			
			審査請求 未請求	請求項の版 5 F D (全 8 頁)
(71) 出願人	000002060			
	信越化学工業株式会社			
	東京都千代田区大手町二丁目6番1号			
(72) 発明者	竹村 勘也			
	新潟県中越後郡頸城村大字西福島28-1			
(72) 発明者	石原 俊廣			
	新潟県中越後郡頸城村大字西福島28-1			
(72) 発明者	波辺 毅			
	信越化学工業株式会社合成技術研究所内			
(74) 代理人	弁理士 小島 隆司			
	新潟県中越後郡頸城村大字西福島28-1			
	信越化学工業株式会社合成技術研究所内			
	最終頁に続く			

## (54) 【発明の名称】 反射防止膜材料

## (57) 【要約】

【構成】 基板上に形成したフォトレジスト層上に形成され、露光後に溶剤で除去される透明な反射防止膜を形成する反射防止膜材料において、炭化水素系の有機溶剤に可溶なフッ素系樹脂を主成分とすることを特徴とする反射防止膜材料。

【効果】 本発明の反射防止材料は、入射光の損失無しにレジスト層表面での反射光を低減し、かつレジスト層での光多量干渉によるパターン寸法の変動量を低減する。反射防止膜を形成する材料として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成したフォトレジスト層上に形成され、露光後に溶剤で除去される透明な反射防止膜を形成する反射防止膜材料において、炭化水素系の有機溶剤に可溶なフッ素系樹脂を主成分とすることを特徴とする反射防止膜材料。



... (1)

(式中、R<sup>1</sup>は脂肪族もしくは芳香族の非置換又は置換の1価炭化水素基を表わし、R<sup>2</sup>は2価の有機基を表わし、R<sup>3</sup>は炭素原子数4〜20のパーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルキルエーテル基を表わす。)

【請求項3】 フッ素系樹脂が、下記一般式(2)で示す。



... (2)

(式中、R<sup>4</sup>は2価の有機基を表わし、R<sup>5</sup>は炭素原子数4〜20のパーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルキルエーテル基を表わし、R<sup>6</sup>はメチル基もしくは水素原子を表わす。)

【請求項4】 フッ素系樹脂が、下記一般式(3)で示す。



... (3)

(式中、a/(a+b)=0.1〜0.9、R<sup>7</sup>は置換もしくは非置換芳香族基又は炭素数1〜20のアルキル基を表わす。)

【請求項5】 有機溶剤が、溶解度パラメーター9.5以下のものである請求項1乃至4のいずれか1項記載の反射防止膜材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体集積回路の製造などにおいて、特にフォトリソグラフィのパターン形成時に使用されるフォトレジストにおいて、フォトレジスト層内で照射光と基板からの反射光が干渉するために生じるパターン寸法精度の低下を防ぎ、微細加工を可能にし得る反射防止膜材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。g線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光では、おおよそ0.5μmのパターンルールが限界とされており、これ

\* 【請求項2】 フッ素系樹脂が、下記一般式(1)で示される置換フッ素性シロキサン単位を少なくとも含有するポリシロキサンであり、屈折率が633nmの波長光で1.45以下であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜材料。

【化1】

10※される置換フッ素性アルキル単位を有した共重合体であり、屈折率が633nmの波長光で1.45以下であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜材料。

【化2】

\* されるパーフルオロエチレン-ビニルエーテル共重合体であり、屈折率が633nmの波長光で1.45以下であることを特徴とする請求項1記載の反射防止膜材料。

【化3】

を用いて作製したLSIの集積度は、16MビットDRAM相当量となる。しかし、LSIの製作はすでにこの段階までであり、更なる微細化技術の開発が急務となっている。

【0003】 このような背景により、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィは、0.3〜0.4μmの加工も可能であり、光吸収の小さいレジストを用いた場合、基板に対して垂直に近い角度を有したパターン形成が可能になる。また、一括にパターン転写することができ、電子線リソグラフィよりもスループット点で有利である。近年、遠紫外線の光源として高輝度のKrFエキシマレーザを利用する技術が注目されている。

【0004】 ところが、遠紫外線光、特にKrFエキシマレーザのような単色光を用いると、基板材料のシリコンもしくはその他の材料で反射率が異なるため、透明性の高いフォトレジストの場合、入射光と基板からの反射光の干渉作用が生じる。この干渉作用が、レジストの膜厚に対してパターン寸法を変動させるため、パターン寸法の精度を低下させてしまう。特に基板に凸凹がある場合、段差部分でレジストの膜厚が大きく異なるので光の

干渉の影響を受け、レジストの寸法精度が低下してしま  
い、このことにより正確なサイズにパターン加工できな  
くなる。さらに、合わせ精度のためのライメントワー  
クの寸法精度も低下し、合わせ精度の低下につながるこ  
いった問題も生じる。

【0005】そこで、基板表面の凹凸によって生じる上  
記問題点を解決したパターン形成法として、多層レジス  
ト法（特開昭51-10775号公報等）、ARC（レ  
ジスト下層に形成した反反射膜）法（特開昭59-9  
3448号公報）、ARCOR（レジスト上層に形成し  
た反反射膜）法（特開昭62-62520、6252  
1号公報）などが提案されている。

【0006】しかし、多層レジスト法は、レジスト層を  
2層又は3層形成した後、パターン転写を行うことによ  
ってプロセスとなるレジストパターンを形成する方法であ  
るので工程数が多い、このため生産性が悪く、また中間  
層からの光反射によって寸法精度が低下するという問題  
点がある。

【0007】また、ARC法は、レジスト層の下側に形  
成した反反射膜をエッチングする方法であるため、寸  
法精度の低下が大きく、エッチング工程が増えるため生  
産性も悪くなるという問題がある。

【0008】これに対し、ARCOR法は、レジスト層  
の上側に反反射膜を形成し、露光後剥離する工程を含  
む方法であり、簡便かつ高精度で、寸法精度及び合わせ精  
度が高いレジストパターンを形成することができる方法  
である。

【0009】特開昭62-62520号公報の場合で  
は、反反射膜としてパーフルオロアルキルポリエーテ  
ル、パーフルオロアルキルアミン等のパーフルオロアル  
キル化合物などの低屈折率を有する材料を用いることに  
よって、レジスト層-反反射膜界面における反射光を  
大幅に低減させ、このことによりレジスト層のバタ  
ー寸法の変動量をレジスト厚層に比べ1/3に抑えるも  
のである。

【0010】しかしながら、上記パーフルオロアルキル  
化合物は、有機溶剤に対する溶解性が低いことから露布  
膜厚を制御するためにフロン等のフッ素系の希釈液で希  
釈して用い、かつ上記パーフルオロアルキル化合物から  
なる反反射膜の除去剤として用度フロン等を用いてい\*40

（式中、R<sup>1</sup>は脂肪族もしくは芳香族の非置換又は置換  
の1価炭化水素基を表わし、R<sup>2</sup>は2価の有機基を表わ  
し、R<sup>3</sup>は炭素原子数4〜20のパーフルオロアルキル  
基もしくはパーフルオロアルキルエーテル基を表わ

するが、フロンは下層レジストとの相互溶解（インターミ  
キシンク）を引き起こさない利点があるものの、現在、  
フロンは環境保護の観点からその使用が問題となってお  
り、また、工程数が増えるという問題、さらに非常に高  
価な溶剤であって工業的に不経済であるといった問題を  
有している。

【0011】特開昭62-62521号公報の場合で  
は、反反射膜材料として水溶性である多層膜を用いる  
ことにより、レジスト-反反射膜界面でのインター  
ミキシンクを起すことなく、また反反射膜の除去を  
現像工程と共用できるのでプロセス的にも問題がなくし  
かも簡便であるというものである。

【0012】しかしながら、上記多層膜は上記パーフル  
オロアルキル化合物に比べ屈折率が低くないために、バタ  
ー寸法の変動量がレジスト厚層に比べ2/3しか抑え  
ることができず、満足できるものではない。

【0013】本発明は上記事情に鑑み、簡便で生産性が  
高く、再現性良くレジストパターンを形成し、安価で、  
環境に安全な反反射膜材料を提供することを目的とし  
る。

【0014】  
【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、  
上記目的を達成するために鋭意検討した結果、フロン以  
外の有機溶剤、なかでもトルエン、キシレン、ヘキサ  
ン、オクタン、デカリンといった比較的屈折性の低い炭化  
水素系有機溶剤にも容易に溶解可能な低屈折率、具体的  
には6.3nmの波長で1.45以下であるフッ素系  
樹脂、特に下記一般式（1）で示される側鎖フッ素変性  
シロキサン構造を有したポリシロキサン、下記一般式  
（2）で示される側鎖フッ素変性アルキルアクリル構造  
を有した共重合体、または、下記一般式（3）で示され  
るパーフルオロエチレン-ビニルエーテル共重合体のフ  
ッ素樹脂を反反射膜材料に用いることにより、入射光  
の損失無しにレジスト厚表面での反射光を低減し、かつ  
レジスト層での光多量干渉によるパターン寸法の変動量  
をレジスト厚層に比べ1/2に抑えることができること  
を知見した。

【0015】  
【化4】  
... (1)

す。）  
【0016】  
【化5】



（式中、R<sup>1</sup>は2価の有機基を表わし、R<sup>2</sup>は炭素原子数  
4〜20のパーフルオロアルキル基もしくはパーフルオ  
ロアルキルエーテル基を表わし、R<sup>3</sup>はメチル基もしくは  
\*  
... (3)

（式中、n/（n+b）=0.1〜0.9、R<sup>4</sup>は置換  
もしくは非置換芳香族基又は炭素数1〜20のアルキル  
基を表わす。）

【0018】即ち、上記式（1）で示される側鎖フッ素  
変性シロキサン構造を有したポリシロキサンを反反射膜  
層として用いるため膜形成をした場合、低屈折率（屈  
折率：約1.40）となり、また、上記式（2）で示さ  
れる側鎖フッ素変性アルキルアクリル構造を有した共重  
合体、上記式（3）で示されるパーフルオロエチレン-  
ビニルエーテル共重合体を同時に膜形成した場合、低屈  
折率（それぞれ、屈折率：約1.44）であって、これ  
ら樹脂をレジスト層の上層としたとき、光の反射率を大  
幅に低減させることができるのでレジスト層の寸法精度を  
向上させることができ、かつレジスト層での光多量干渉  
によるパターン寸法の変動量をレジスト厚層に比べ1/  
2に抑えることができる。しかも、上記式（1）、  
（2）、（3）のフッ素系樹脂は、フロン以外のトルエ  
ン、キシレン、ヘキサン、オクタン、デカリンといった※

※比較的に屈折性の低い溶剤に容易に溶解するため、反反射膜  
層形成が容易に行なえ、かつ反反射膜の除去に際しても  
前述の溶剤を用いて容易に完全に行えること、さらにレ  
ジスト-反反射膜界面でのインターミキシンクを起す  
ことがなく、プロセス工程も問題なく、環境に安全で  
あることを知見し、本発明をなすに至ったものである。  
【0019】以下、本発明をさらに詳しく説明する。  
本発明は、基板上に形成したフオートレジスト層上に形成  
され、露光後に溶剤で除去される透明な反反射膜を形  
成する反反射膜材料において、炭化水素系の有機溶剤  
に可溶なフッ素系樹脂を主成分とする反反射膜材料を  
提供する。

【0020】ここで、上記フッ素系樹脂としては、下記  
一般式（1）で示される側鎖フッ素変性シロキサン単位  
を含有するポリシロキサンが好適に用いられる。  
【0021】  
【化7】  
... (1)

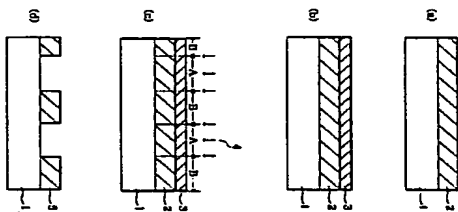
★のもの、特に1〜8のもの、具体的にはメチル基、フェ  
ニル基などが好ましい。  
【0023】R<sup>1</sup>はケイ素原子と含フッ素有機基R<sup>2</sup>との  
間に介在する2価の基であり、例えば脂肪族不飽和結合  
を有しない2価の炭化水素基あるいは下記一般式（4）  
で示されるエーテル結合を有する2価の有機基である。  
この場合、炭素数は1〜12、特に1〜8が好ましい。  
... (4)

0の数である）で表わされるものが明示され、好適に  
は-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>、-C<sub>10</sub>F<sub>19</sub>等である。パーフル  
オロアルキルエーテル基としては、特に炭素原子数5  
〜20のものが明示され、好適には下記のもの明示さ  
れる。  
【0025】  
【化8】



く、フォトレジスト吐出層リソグラフィでは約±1.00Åあった寸法バラツキを約±500Åまで低減することができた。

【図1】



い、  
【0051】〔実施例1〕反射防止膜材料として、メチルヘキサデカフルオロデシルシロキサン（3.7モル%）/ジメチルシロキサン（96.3モル%）コポリマーの両側フッ素変性シロキサン樹脂の3.5%キシレン溶液を用い、図1に示すリソグラフィ工程に従ってレジストパターンを形成した。

【0052】まず、タイタニウム等からなる基板1にTHMR-1P2000（東京応化工業（株）社製、ボジ型レジスト）をスピンコート後ブリーク（90℃、90秒）を行ってレジスト層2を形成し（図1

（a））、次にレジスト層2上に上記反射防止膜材料をスピンコートして反射防止層3を膜厚630Åもしくは1890Åで形成し（図1（b））、箱小投影法によりA部分に選択的に365nmの紫外線4を露光した（図1（c））。その後、反射防止層3をキシレンを用いて除去し、アルカリ現像液を用いて現像を行い、レジストパターン5を形成した（図1（d））。得られたレジストパターンは、フォトレジストとの界面においてイソソグリアフィーでは約±1.000Åあった寸法バラツキを約±500Åまで低減することができた。

【0053】〔実施例2〕反射防止膜材料として、メチルヘキサデカフルオロデシルシロキサン（3.7モル%）/ジメチルシロキサン（96.3モル%）コポリマーの両側フッ素変性シロキサン樹脂の3.5%キシレン溶液を用い、図1に示すリソグラフィ工程に従ってレジストパターンを形成した。

【0054】まず、タイタニウム等からなる基板1に化学増幅型ボジ型レジストをスピンコート後ブリーク（100℃、120秒）を行ってレジスト層2を形成し（図1（a））、次にレジスト層2上に上記反射防止膜材料をスピンコートして反射防止層3を膜厚430Åもしくは1290Åで形成し（図1（b））、箱小投影法によりA部分に選択的に248nmのKrFエキシマレーザ4を露光した（図1（c））。その後、反射防止層3をキシレンを用いて除去し、アルカリ現像液を用いて現像を行い、レジストパターン5を形成した（図1（d））。得られたレジストパターンは、フォトレジストとの界面においてイソソグリアフィーでは約±1.000Åあった寸法バラツキを約±500Åまで低減することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止材料を用いたリソグラフィ工程を説明する断面図である。

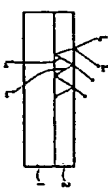
【図2】反射防止膜を形成しないレジスト層の光散乱状態を説明する断面図である。

【図3】本発明の反射防止材料を用いたレジスト層の光散乱状態を説明する断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 フォトリソグリアフィー
- 3 反射防止膜

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 丸山 和政

新潟県中越後郡朝日村大字西堀島28-1  
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 木下 博文

群馬県水戸市大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72) 発明者 山口 浩一

群馬県水戸市大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内